

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-249723

(43)Date of publication of application : 06.09.2002

(51)Int.Cl.

C09D201/00
C09D 5/44
C09D 7/12
C25D 13/06
// B05D 7/24

(21)Application number : 2001-051978

(71)Applicant : NIPPON PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 27.02.2001

(72)Inventor : TSUTSUI KEISUKE
YAMOTO SHUHEI
MURASE KUNIO

(54) LEADLESS CATIONIC ELECTRODEPOSITION COATING COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a leadless electrodeposition coating composition comprising an organic acid salt of cerium having excellent stability in an aqueous liquid and capable of providing a film having excellent corrosion resistance over a long period.

SOLUTION: This leadless cationic electrodeposition coating composition comprises a combination of ≥ 2 kinds of different cerium (III) hydroxycarboxylates as a corrosion resistance improving agent in an amount so as to provide 0.005-0.5 wt.% cerium concentration in the coating expressed in terms of metal.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-249723

(P2002-249723A)

(43) 公開日 平成14年9月6日 (2002.9.6)

(51) Int. CL ⁷	識別記号	F I	テ-マコード (参考)
C 0 9 D 201/00		C 0 9 D 201/00	4 D 0 7 5
5/44		5/44	A 4 J 0 3 8
7/12		7/12	
C 2 5 D 13/06		C 2 5 D 13/06	C
# B 0 5 D 7/24	3 0 3	B 0 5 D 7/24	3 0 3 E
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-51978 (P2001-51978)

(22) 出願日 平成13年2月27日 (2001.2.27)

(71) 出願人 000230054

日本ペイント株式会社

大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号

(72) 発明者 筒井 啓介

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ
イント株式会社内

(72) 発明者 矢本 修平

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ
イント株式会社内

(74) 代理人 100082144

弁理士 青山 徹 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無鉛性カチオン電着塗料組成物

(57) 【要約】

【課題】 水性液中での安定性に優れるセリウムの有機酸塩を含み、耐食性に優れた塗膜を長期間にわたって提供することができる無鉛性電着塗料組成物を提供すること。

【解決手段】 耐食性付与剤として2種以上の異なるヒドロキシカルボン酸セリウム (III) の組み合わせを、塗料中のセリウム濃度が金属換算で0.005~0.5重量%となる量で含有する無鉛性カチオン電着塗料組成物。

(2)

特開2002-249723

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 耐食性付与剤として2種以上の異なるヒドロキシカルボン酸セリウム(III)の組合わせを、塗料中のセリウム濃度が金属換算で0.005~0.5重量%となる量で含有する無鉛性カチオン電着塗料組成物。

【請求項2】 前記2種以上の異なるヒドロキシカルボン酸セリウム(III)の組合わせが、乳酸セリウム(III)とグルコン酸セリウム(III)の組合わせである請求項1記載の無鉛性カチオン電着塗料組成物。

【請求項3】 前記乳酸セリウム(III)とグルコン酸セリウム(III)との割合がモル比で50/50~99/1の範囲である請求項2記載の無鉛性カチオン電着塗料組成物。

【請求項4】 前記乳酸セリウム(III)及びグルコン酸セリウム(III)が、乳酸及びグルコン酸の混合物と炭酸セリウム(III)とを反応させて同時に調製されたものである、請求項2又は3記載の無鉛性カチオン電着塗料組成物。

【請求項5】 前記乳酸及びグルコン酸の混合物に含まれる乳酸とグルコン酸との割合がモル比で50/50~99/1の範囲である請求項4記載の無鉛性カチオン電着塗料組成物。

【請求項6】 2種以上の異なるヒドロキシカルボン酸セリウム(III)の組合わせでなる無鉛性カチオン電着塗料組成物用耐食性付与剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐食性付与剤として2種以上の異なるヒドロキシカルボン酸セリウム(III)の組合わせを含む電着塗料組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】電着塗装は、複雑な形状を有する被塗物であっても細部にまで塗装を施すことができ、自動的かつ連続的に塗装することができるので、自動車等的大型で複雑な形状を有し、高い防錆性が要求される被塗物の下塗り塗装方法として汎用されている。また、他の塗装方法と比較して、塗料の使用効率が極めて高いことから経済的であり、工業的な塗装方法として広く普及している。カチオン電着塗装は、カチオン電着塗料中に被塗物を陰極として浸漬させ、電圧を印加することにより行われる。

【0003】これまで電着塗料には、耐食性を付与するため、鉛を含む耐食性付与剤が添加されてきた。近年、鉛は環境に対して悪影響を与えることから、使用量の削減が要求されているが、単に電着塗料を無鉛化しない低鉛化したのでは塗膜性能、特に塗膜の耐食性が低下する欠点がある。

【0004】そこで、電着塗膜の耐食性付与剤として、セリウム化合物が提案されている。電着塗膜にセリウム

化合物が十分な量存在すると、リン酸亜鉛等を用いる金属下地の表面処理が不完全な場合でも、鉛化合物に匹敵する防錆効果が得られることが知られている。例えば、特開平8-53637号公報には、セリウムの有機酸(酢酸)塩、及び無機酸(硝酸)塩等が添加された電着塗料組成物が記載されている。

【0005】しかしながら、酢酸セリウム(III)は水性液中での安定性に劣り、電着塗料組成物に添加されると比較的短期間の内に酸化して溶存できなくなる。従って、酢酸セリウム(III)を含む電着塗料では、塗装工程の間に塗料浴中のセリウム濃度が経時的に低下し、これに伴って、電着塗膜に取り込まれるセリウム化合物の量も経時的に低下する。従って、酢酸セリウム(III)が添加された電着塗料組成物では、耐食性に優れた塗膜を長期間にわたって提供することが困難である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来の問題を解決するものであり、その目的とするところは、水性液中での安定性に優れたセリウムの有機酸塩を含み、耐食性に優れた塗膜を長期間にわたって提供することができる無鉛性電着塗料組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、耐食性付与剤として2種以上の異なるヒドロキシカルボン酸セリウム(III)の組合わせを、塗料中のセリウム濃度が金属換算で0.005~0.5重量%となる量で含有する無鉛性カチオン電着塗料組成物を提供するものであり、そのことにより上記目的が達成される。

【0008】ここで、「無鉛性」とは、実質上鉛を含まないことをいい、環境に悪影響を与えるような量で鉛を含まないことを意味する。具体的には、カチオン電着浴中の鉛化合物濃度が100ppm、好ましくは50ppmを超える量で鉛を含まないことをいう。

【0009】

【発明の実施の形態】カチオン電着塗料組成物は、水性媒体中に、バインダー、顔料、溶剤及び耐食性付与剤等種々の添加剤を含有する。バインダーは官能基を有するカチオン性樹脂とこれを硬化させる硬化剤とを含む。

【0010】本発明の無鉛性カチオン電着塗料組成物では、カチオン性樹脂としてエポキシ樹脂のエポキシ環にアミン等活性水素化合物を反応させ、そのエポキシ基を開環してカチオン性基を導入したカチオン性エポキシ樹脂を用い、硬化剤としてポリイソシアネートのイソシアネート基をブロックしたブロックポリイソシアネートを用いることが好ましい。

【0011】耐食性付与剤

本発明の電着塗料組成物には添加剤として2種以上の異なるヒドロキシカルボン酸セリウム(III)の組合わせを更に含有させる。ヒドロキシカルボン酸セリウム(II

(3)

特開2002-249723

3

4

I)は電着塗料組成物中では、カチオン性樹脂等の他の成分と共に水性媒体に分散された状態にある。

【0012】そして、その後の電着工程において、形成された塗膜中に、セリウム化合物が取り込まれ、塗膜の耐食性を向上させる。ここで、ヒドロキシカルボン酸セリウム(III)としては乳酸セリウム、グルコン酸セリウム、シメチロールプロピオン酸セリウム、ヒドロキシ酢酸セリウム、ヒドロキソ酢酸セリウム、ヒドロキシ草酸セリウム等がある。2種以上の異なるヒドロキシカルボン酸セリウム(III)の組合わせには、上記の化合物を少なくとも2種以上組合わせたものが含まれる。

【0013】なかでも乳酸セリウム(III)とグルコン酸セリウム(III)との組合わせは、水性液中で酢酸セリウムよりも優れた経時安定性を示すので好ましい。従って、乳酸セリウム(III)及びグルコン酸セリウム(III)を好ましい比率で含む電着塗料では、塗装工程の間に塗料浴中のセリウム濃度が高い水準に長期間保たれ、耐食性に優れた塗膜を長期間にわたって提供することができる。

【0014】電着塗料組成物中に存在する乳酸セリウム(III)とグルコン酸セリウム(III)との割合はモル比で50/50~99/1、好ましくは75/25~95/5である。このモル比が50/50未満であると塗膜の耐食性が低下し、かつ電着塗料組成物の安定性が低下して分散成分が凝集し易くなり、95/5を越えると乳酸セリウムが結晶化して析出し、これが核になって粒状物(ブツ)が発生する。

【0015】乳酸セリウム(III)は炭酸セリウムの水和物 $[Ce_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O]$ と乳酸とを水中で加熱して反応させることにより調製できる。また、グルコン酸セリウム(III)は、乳酸の代わりにグルコン酸を用いて、上述と同様にして調製できる。

【0016】グルコン酸セリウム(III)及び乳酸セリウム(III)を調製する好ましい方法は、炭酸セリウムの水和物と乳酸及びグルコン酸の混合物とを反応させて両者を同時に調製する方法である。そのことにより、電着塗料組成物のセリウム保持特性及び経時安定性がより向上する。

【0017】この場合、乳酸及びグルコン酸の混合物に含まれる乳酸とグルコン酸との割合は形成される乳酸セリウム及びグルコン酸セリウムのモル比が上述の好ましい量となるように調整する。具体的には、モル比で50/50~99/1、好ましくは75/25~95/5である。

【0018】具体的な製造方法は、まず乳酸及び/又はグルコン酸を水に溶解させて50~90℃まで昇温し、炭酸セリウムの水和物を徐々に添加し、その温度を保持したまま4~5時間攪拌を続けてグルコン酸セリウム(III)及び乳酸セリウム(III)を含む水溶液を得る。このようにして得られた水溶液はそのまま(反応生成物

を溶液から分離しないで)電着塗料組成物に加えてもよい。その後、反応生成物を溶液から分離する工程を行い、分離した反応生成物を電着塗料組成物に加えてもよい。反応生成物の分離は、一般には、反応溶液を常温減圧濃縮し、結晶として析出させて行うことができる。

【0019】得られた水溶液をそのまま耐食性付与剤として用いる場合、分離などの操作を行わなくてもよい。ため、電着塗料組成物の製造工程が効率的となる。

【0020】ヒドロキシカルボン酸セリウム(III)の組合わせは塗料中のセリウム濃度が金属換算で0.005~0.5重量%、好ましくは0.01~0.3重量%となる量で電着塗料組成物中に含有させる。塗料中のセリウム濃度が0.005重量%未満になるとリン酸亜鉛等を用いた金属下地の表面処理が不完全であった場合の耐食性が不十分になる場合があり、0.5重量%を越えると複雑な形状を有する被塗物の細部への塗装が不十分になる場合がある。

【0021】カチオン性エポキシ樹脂

本発明で用いるカチオン性エポキシ樹脂には、アミンで変性されたエポキシ樹脂が含まれる。このカチオン性エポキシ樹脂は、特開昭54-4978号、同昭56-34186号などに記載されている公知の樹脂でよい。

【0022】カチオン性エポキシ樹脂は、典型的には、ビスフェノール型エポキシ樹脂のエポキシ環の全部をカチオン性基を導入し得る活性水素化合物で開環するか、または一部のエポキシ環を他の活性水素化合物で開環し、残りのエポキシ環をカチオン性基を導入し得る活性水素化合物で開環して製造される。

【0023】ビスフェノール型エポキシ樹脂の典型例はビスフェノールA型またはビスフェノールF型エポキシ樹脂である。前者の市販品としてはエポコート828

(旭化成エポキシ社製、エポキシ当量180~190)、エポコート1001(同、エポキシ当量450~500)、エポコート1010(同、エポキシ当量3000~4000)などがあり、後者の市販品としてはエポコート807、(同、エポキシ当量170)などがある。

【0024】特開平5-306327号公報第0004段落の式、化3に記載のような、オキサゾリドン環含有エポキシ樹脂をカチオン性エポキシ樹脂として用いてもよい。耐熱性及び耐食性に優れた塗膜が得られるからである。

【0025】エポキシ樹脂にオキサゾリドン環を導入する方法としては、例えば、メタノールのような低級アルコールでブロックされたブロックポリイソシアネートとポリエポキシドを塩基性触媒の存在下で加熱保温し、副生する低級アルコールを系内より除去することで得られる。

【0026】特に好ましいエポキシ樹脂はオキサゾリドン環含有エポキシ樹脂である。耐熱性及び耐食性に優

(4)

特開2002-249723

5

れ、更に耐衝撃性にも優れた塗膜が得られるからである。

【0027】二官能エポキシ樹脂とモノアルコールでブロックしたジイソシアネート（すなわち、ビスウレタン）とを反応させるとオキサゾリドン環を含有するエポキシ樹脂が得られることは公知である。このオキサゾリドン環含有エポキシ樹脂の具体例及び製造方法は、例えば、特開2000-128959号公報第0012~0047段落に記載されている。

【0028】これらのエポキシ樹脂は、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、および単官能性のアルキルフェノールのような適当な樹脂で変性しても良い。また、エポキシ樹脂はエポキシ基とジオール又はジカルボン酸との反応を利用して鎖延長することができる。

【0029】これらのエポキシ樹脂は、開環後0.3~4.0meq/gのアミン当量となるように、より好ましくはそのうちの5~50%が1級アミノ基が占めるように活性水素化合物で開環するのが望ましい。

【0030】カチオン性基を導入し得る活性水素化合物としては1級アミン、2級アミン、3級アミンの酸塩、スルフィド及び酸塩化合物がある。本発明の1級、2級又は/及び3級アミノ基含有エポキシ樹脂を調製するためには1級アミン、2級アミン、3級アミンの酸塩をカチオン性基を導入し得る活性水素化合物として用いる。

【0031】具体例としては、ブチルアミン、オクチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、メチルブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、トリエチルアミン塩酸塩、N,N-ジメチルエタノールアミン酢酸塩、ジエチルジスルフィド・酢酸混合物などのほか、アミノエチルエタノールアミンのケチミン、ジエチレントリアミンのジケチミンなどの1級アミンをブロックした2級アミンがある。アミン類は複数のものを併用して用いてもよい。

【0032】硬化剤

本発明の硬化剤で使用するポリイソシアネートとは、1分子中にイソシアネート基を2個以上有する化合物をいう。ポリイソシアネートとしては、例えば、脂肪族系、脂環式系、芳香族系および芳香族-脂肪族系等のうちの

いずれのものであってもよい。

【0033】ポリイソシアネートの具体例には、トリレンジイソシアネート（TDI）、ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、p-フェニレンジイソシアネート、及びナフタレンジイソシアネート等のような芳香族ジイソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、2,2,4-トリメチルヘキサジイソシアネート、及びリジンジイソシアネート等のような炭素数3~12の脂肪族ジイソシアネート；1,4-シクロヘキサジイソシアネート（CDI）、イソホロンジイ

ソシアネート（IPDI）、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（水添MDI）、メチルシクロヘキサジイソシアネート、イソプロピリデンジシクロヘキシル-4,4'-ジイソシアネート、及び1,3-ジイソシアナトメチルシクロヘキサン（水添XDI）、水添TDI、2,5-もしくは2,6-ビス（イソシアナトメチル）-ピペリジン（2,2,1）ヘプタン（ノルボルナンジイソシアネートとも称される。）等のような炭素数5~18の脂環式ジイソシアネート；キシリレンジイソシアネート（XDI）、及びテトラメチルキシリレンジイソシアネート（TMXDI）等のような芳香環を有する脂肪族ジイソシアネート；これらのジイソシアネートの変性物（ウレタン化物、カーボジイミド、ウレトジオン、ウレトイミン、ビュレット及び/又はイソシアヌレート変性物）；等があげられる。これらは、単独で、または2種以上併用することができる。

【0034】ポリイソシアネートをエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオールなどの多価アルコールとNCO/OH比2以上で反応させて得られる付加体ないしプレポリマーも硬化剤として使用してよい。

【0035】ポリイソシアネートは、脂肪族ポリイソシアネート又は脂環式ポリイソシアネートであることが好ましい。形成される塗膜が耐水性に優れるからである。

【0036】脂肪族ポリイソシアネート又は脂環式ポリイソシアネートの好ましい具体例には、ヘキサメチレンジイソシアネート、水添TDI、水添MDI、水添XDI、IPDI、ノルボルナンジイソシアネート、それらの二量体（ビュレット）、三量体（イソシアヌレート）等が挙げられる。

【0037】ブロック剤は、ポリイソシアネート基に付加し、常温では安定であるが解離温度以上に加熱すると遊離のイソシアネート基を再生し得るものである。

【0038】ブロック剤としては、低温硬化（160℃以下）を望む場合には、ε-カプロラクタム、δ-バレロラクタム、γ-ブチロラクタムおよびβ-プロピオラクタムなどのラクタム系ブロック剤、及びホルムアルドキシム、アセトアルドキシム、アセトキシム、メチルエチルケトオキシム、ジアセチルモノオキシム、シクロヘキサノオキシムなどのオキシム系ブロック剤を使用するのが良い。

【0039】カチオン性エポキシ樹脂と硬化剤とを含むバインダーは、一般に、電着塗料組成物の全固形分の25~85重量%、好ましくは40~70重量%を占める量で電着塗料組成物に含有される。

【0040】顔料

電着塗料組成物には着色剤として一般に顔料を含有させる。本発明の電着塗料組成物にも通常用いられる顔料を含有させる。かかる顔料の例としては、チタンホワイト、カーボンブラック及びベンガラのような着色顔料、

(5)

特開2002-249723

7

カオリン、タルク、ケイ酸アルミニウム、炭酸カルシウム、マイカ、クレー及びシリカのような体質顔料、リン酸亜鉛、リン酸鉄、リン酸アルミニウム、リン酸カルシウム、亜リン酸亜鉛、シアニ化亜鉛、酸化亜鉛、トリポリリン酸アルミニウム、モリブデン酸亜鉛、モリブデン酸アルミニウム、モリブデン酸カルシウム及びリンモリブデン酸アルミニウム、リンモリブデン酸アルミニウム亜鉛のような防錆顔料等が挙げられる。

【0041】顔料は、一般に、電着塗料組成物の全固形分の1〜35重量%、好ましくは15〜30重量%を占める量で電着塗料組成物に含有される。

【0042】但し、例えば、塩基性ケイ酸鉛、塩基性硫酸鉛、鉛丹、及びシアナミド鉛のような鉛系防錆顔料は使用しないか、または使用しても希釈塗料（電着浴へ加えられる状態）の鉛イオン濃度が100ppm以下となるような量で使用すべきである。鉛イオン濃度が高いと環境に有害であるばかりでなく、平滑性が低下することがある。

【0043】顔料分散ペースト

顔料を電着塗料の成分として用いる場合、一般に顔料を予め高濃度で水性媒体に分散させてペースト状にする。顔料は粉体状であるため、電着塗料組成物で用いる低濃度均一状態に一工程で分散させるのは困難だからである。一般にこのようなペーストを顔料分散ペーストという。

【0044】顔料分散ペーストは、顔料を顔料分散樹脂と共に水性媒体中に分散させて調製する。顔料分散樹脂としては、一般に、カチオン性又はノニオン性の低分子界面活性剤や4級アンモニウム基及び／又は3級スルホニウム基を有する変性エポキシ樹脂等のようなカチオン性重合体を用いる。水性媒体としてはイオン交換水や少量のアルコール類を含む水等を用いる。一般に、顔料分散樹脂は5〜40重量部、顔料は20〜50重量部の固形分比で用いる。

【0045】電着塗料組成物

本発明の電着塗料組成物は、上に述べた耐食性付与剤、カチオン性エポキシ樹脂、硬化剤、及び顔料分散ペーストを水性媒体中に分散することによって調製される。また、通常、水性媒体にはカチオン性エポキシ樹脂の分散性を向上させるために中和剤を含有させる。中和剤は塩酸、硝酸、リン酸、辛酸、酢酸、乳酸のような無機酸または有機酸である。その量は少なくとも20%、好ましくは30〜60%の中和率を達成する量である。

【0046】硬化剤の量は、硬化時にカチオン性エポキシ樹脂中の1級、2級又は／及び3級アミノ基、水酸基等の活性水素含有官能基と反応して良好な硬化塗膜を与えるのに十分でなければならず、一般にカチオン性エポキシ樹脂の硬化剤に対する固形分重量比で表して一般に90/10〜50/50、好ましくは80/20〜65/35の範囲である。

8

【0047】電着塗料は、ジラウリン酸ジブチルスズ、ジブチルスズオキシドのようなスズ化合物や、通常のウレタン開裂触媒を含むことができる。鉛を實質的に含まないため、その量はブロックポリイソシアネート化合物の0.1〜5重量%とすることが好ましい。

【0048】電着塗料は、水混相性有機溶剤、界面活性剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、及び顔料などの常用の塗料用添加剤を含むことができる。

【0049】本発明の電着塗料組成物は当業者に周知の方法で被塗物に電着塗装され、硬化塗膜を形成する。このカチオン電着塗料組成物を用いて電着塗装を行う場合の被塗物は、予め、浸漬、スプレー方法等によりリン酸亜鉛処理等の表面処理の施された導体であることが好ましいが、この表面処理が施されていないものであっても良い。また、導体とは、電着塗装を行うに当り、陰極になり得るものであれば特に制限はなく、金属基材が好ましい。

【0050】そのような金属基材としては、冷延鋼板や亜鉛ニッケル鋼板等の鋼板を挙げることができる。また、そのような鋼板は、先に述べた自動車ボディーのように、特定の用途に用いられるような構造物となってもよい。この構造物とは、上記金属素材を、自動車用やその他の用途に用いられるように、凹凸状等に成形加工されてきたものを言う。上記被塗物は、特に自動車用に用いられる場合には、耐食性の点から、亜鉛ニッケル鋼板を使用した構造物であることが好ましい。

【0051】

【発明の効果】本発明の無鉛性電着塗料組成物に含まれるセリウムの有機酸塩は水性液中での安定性に優れ、この電着塗料組成物は耐食性に優れた塗膜を長期間にわたって提供することができる。

【0052】

【実施例】以下の実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。実施例中、「部」および「%」は、ことわりのない限り、重量基準による。

【0053】製造例1

（カチオン性エポキシ樹脂の製造）攪拌機、冷却管、窒素導入管、温度計および滴下漏斗を装備したフラスコに、2，4-ノド，6-トリレンジイソシアネート（重量比=8/2）92部、メチルイソブチルケトン（以下、MIBKという）95部およびジブチルスズジラウレート0.5部を仕込んだ。その混合物を攪拌しながら、メタノール21部を添加した。

【0054】その反応は、室温から始め、発熱により60℃まで昇温し、その後30分間反応を継続した後、エチレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテル57部を滴下漏斗により滴下した。更にビスフェノールA-プロピレンオキシド5モル付加体（商品名ニューポールBP-5P、三洋化成社製）42部を添加した。反応

は主に60～65℃の範囲で行い、IRスペクトルの測定において、イソシアネート基に基づく吸収が消失するまで継続した。

【0055】次に、ビスフェノールAとエピクロルヒドリンから既知の方法で合成したエポキシ当量188のビスフェノールA型エポキシ樹脂（商品名DER-331）、ダウケミカル社製）365部を、上記の反応混合物に加えて125℃まで昇温した。その後、ベンジルジメチルアミン1.0部を添加し、エポキシ当量410になるまで130℃で反応させた。

【0056】続いて、ビスフェノールA87部を加えて120℃で反応させ、エポキシ当量1190とした。その後、上記反応混合物を冷却し、ジエタノールアミン11部、N-エチルエタノールアミン24部およびアミノエチルエタノールアミンのケチミン化物の79%MIBK溶液25部を加え、110℃で2時間反応させた。その後、MIBKで不揮発分80%となるまで希釈し、カチオン性エポキシ樹脂（樹脂固形分80%）を得た。

【0057】製造例2

（ブロックポリイソシアネート硬化剤の製造）製造例1と同様のフラスコに、2,5-および2,6-ビス（イソシアナトメチル）-ヘキシクロ[2,2,1]-ヘプタン（三井東圧社製、イソシアネート当量103）723部、MIBK333部およびジブチルスズジラウレート0.01部を仕込んだ。得られた反応混合物を70℃まで昇温し、その反応混合物が均一に溶解した後、メチルエチルケトオキシム610部を2時間かけて滴下した。滴下終了後、反応温度を70℃に保持したまま、IRスペクトルの測定において、イソシアネート基に基づく吸収が消失するまで反応を継続させて、メチルエチルケトオキシムブロックポリイソシアネート硬化剤を得た。

（樹脂固形分80%）

【0058】製造例3

（顔料分散用樹脂の製造）攪拌装置、冷却管、窒素導入管および温度計を装備した反応容器に、イソホロンジオンシアネート（以下、IPDIという）222.0部を入れ、MIBK39.1部で希釈した後、ジブチルスズジラウレート0.2部を加えた。その後、50℃に昇温した後、2-エチルヘキサノール131.5部を攪拌しながら、乾燥窒素雰囲気中で2時間かけて滴下した。適宜、冷却することにより、反応温度を50℃に維持した。その後、2-エチルヘキサノールハーフブロック化IPDIが得られた。

【0059】次いで、エピコート828（油化シェルエポキシ社製ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量182～194）376.0部、ビスフェノールA114.0部およびオクテル酸29.2を、攪拌装置、冷却管、窒素導入管および温度計を装備した反応容器に

仕込んだ。反応混合物を窒素雰囲気中で130℃に加熱し、ジメチルベンジルアミン0.15部を添加して、発熱反応のもと170℃で1時間反応させることにより、エポキシ当量649のビスフェノールA型エポキシ樹脂を得た。

【0060】次いで、140℃に冷却した後、上記で調整した2-エチルヘキサノールハーフブロック化IPDI396.8部を加え、140℃に1時間保持して反応させた。次に、エチレングリコールモノブチルエーテル323.2部を加えて希釈した後、その反応混合物を100℃に冷却した。次いで、アミノエチルエタノールアミンのメチルイソブチルモノケチミン化物の78.3%MIBK溶液188.8部を加えた。

【0061】この混合物を110℃で1時間保温した後、90℃まで冷却し、イオン交換水360.0部を加えて、更に30分間攪拌を継続することにより、エポキシ樹脂中のケチミン化部分を1級アミノ基に転化した。この混合物から過剰の水とMIBKを減圧下で除去した後、エチレングリコールモノブチルエーテル588.1部で希釈して、1級アミノ基を有する顔料分散用樹脂を得た。（樹脂固形分50%）

【0062】製造例4

（顔料分散ペーストの製造）サンドグラインドミルに製造例3で得られた顔料分散用樹脂60部、カーボンブラック2.0部、カオリン100.0部、二酸化チタン80.0部、リンモリブデン酸アルミニウム18.0部およびイオン交換水251部を入れ、粘度10mm以下になるまで分散して、顔料分散ペーストを得た。

【0063】実施例1

（耐食性付与剤（A）の調製）攪拌機、温度計、冷却器を装備したフラスコに50%乳酸水溶液（昭和化工（株）社製）648.0部、50%グルコン酸水溶液（藤沢薬品工業（株）社製）1411.2部、及びイオン交換水5608.8部を入れ、混合液を70～90℃に昇温し、これらを完全に溶解させた（乳酸とグルコン酸とのモル比50/50）。次に、市販の炭酸セリウムの水和物（新日本金属化学（株）社製）604.0部を攪拌下で徐々に添加した。その後、4～5時間攪拌して懸濁液を得、これを遠心して無色透明の耐食性付与剤（A）を得た。

【0064】実施例2～4

（耐食性付与剤（B）～（D）の調製）50%乳酸水溶液、50%グルコン酸水溶液及びイオン交換水の量をそれぞれ表1に示すように変更すること以外は実施例1と同様にして耐食性付与剤（B）～（D）を得た。

【0065】

【表1】

(7)

特開2002-249723

11

12

	50%乳酸 水溶液量(部)	50%グルコン酸 水溶液量(部)	(イ)交換水量 (部)	モル比
実施例 1(A)	948.0	1411.2	5805.8	60/50
実施例 2(B)	972.0	705.6	5890.4	75/25
実施例 3(C)	1231.2	141.1	6235.7	95/5
実施例 4(D)	1283.0	20.2	6256.8	99/1

【0066】比較例1

(酢酸セリウム水溶液の調製)攪拌機、温度計、冷却器を装備したフラスコに酢酸35.0部及びイオン交換水7291.0部を入れ、混合液を40～50℃に昇温させ、これらを完全に溶解させた。次に、市販の酢酸セリウム(新日本金属化学(株)社製)814.0部を攪拌下で徐々に添加した。その後、4～5時間攪拌して懸濁液を得、これを濾過して無色透明の酢酸セリウム水溶液を得た。

【0067】比較例2

(乳酸セリウム水溶液の調製)攪拌機、温度計、冷却器を装備したフラスコに50%乳酸水溶液1296.0部及びイオン交換水6372.0部を入れ、混合液を70～90℃に昇温させ、これらを完全に溶解させた。次に、市販の炭酸セリウムの水和物604.0部を攪拌下で徐々に添加した。その後、4～5時間攪拌して懸濁液を得、これを濾過して無色透明の乳酸セリウム水溶液を得た。

【0068】比較例3

(グルコン酸セリウム水溶液の調製)攪拌機、温度計、冷却器を装備したフラスコに50%グルコン酸水溶液2822.4部及びイオン交換水4845.6部を入れ、混合液を70～90℃に昇温させ、これらを完全に溶解させた。次に、市販の炭酸セリウムの水和物604.0部を攪拌下で徐々に添加した。その後、4～5時間攪拌して懸濁液を得、これを濾過して無色透明のグルコン酸セリウム水溶液を得た。

【0069】実施例5

(1. 電着塗料組成物の製造)固形分として、製造例1*

◎	塗膜表面にブツがない
○	塗膜表面210cm ² 当たり3ヶ未満のブツがある
△	塗膜表面210cm ² 当たり3ないしは4ヶのブツがある
×	塗膜表面210cm ² 当たり5ヶ以上のブツがある

【0075】塩水噴霧試験

硬化塗膜を有する塗板にナイフにて素地に塗するクロスカットを入れ、35℃で480時間5%食塩水を塗膜表面に噴霧した。その後、塗膜を水洗し乾燥させた後、ニチバン社製「セロハンテープ」を塗膜表面に指で圧着し、勢いよく剥離した。テープにより、カット部から塗膜が剥離した幅の大小により塗膜を評価した。

*で得たカチオン性エポキシ樹脂672部、製造例2で調製した硬化剤209.1部を均一に混合し、その後、エチレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテルを固形分に対して3%となるような量で添加した。

【0070】中和するのに足りない酸は炭酸を加えることにより中和率41.7%(樹脂のカチオン性基に対する中和率)となるようにし、さらにイオン交換水を加えて希釈した。その後、固形分が37.6%となるまで減圧下でMIBKを除去し、ここへ、実施例1で調製した耐食性付与剤(A)を塗料中のセリウム濃度が金属換算で0.06重量%となるよう徐々に加え、メインエマルジョンを調製した。

【0071】得られたメインエマルジョン937.5部、製造例4の顔料分散ペースト266.4部、イオン交換水1249.2部、および樹脂固形分に対して1.0%のジブチル錫オキサイドを混合することで、固形分20.0%のカチオン電着塗料組成物を得た。

【0072】(2. 電着塗料組成物の評価)上記で得られた電着塗料組成物を用い、以下の手順で塗料及び塗膜の性能評価を行った。結果を表6に示す。

【0073】電着塗膜の調製

得られたカチオン電着塗料の浴に、陰極として縦15cm、横7cm、厚さ0.7mmのアルカリ脱脂した未処理冷延鋼板を浸漬し、乾燥塗膜が20μmとなるように電着塗装し、イオン交換水で十分に洗浄した。この塗装板を160℃で10分焼付けて硬化塗膜を得た。塗膜の表面状態を目視で観察し、以下の基準で評価した。

【0074】

【表2】

【0076】

【表3】

59

13

◎	3mm未満
○	3mm以上5mm未満
△	5mm以上7mm未満
×	7mm以上

【0077】塩水浸漬試験

硬化塗膜を有する塗板を50℃で480時間5%食塩水に浸漬し、塗膜を水洗し乾燥させた後、ニチバン社製「セロハンテープ」を塗膜表面に指で圧着し、勢いよく剥離した。テープにより塗膜が剥離された面積(%)の大小により塗膜を評価した。

【0078】

【表4】

◎	30%未満
○	30%以上50%未満
△	50%以上70%未満
×	70%以上

【0079】塗料組成物の貯蔵安定性

	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
耐食性付与剤	A	B	C	D
塗料中セリウム	0.06	0.06	0.05	0.05
金属腐蝕率(%)				
貯蔵前				
表面状態	◎	◎	◎	◎
塩水噴霧	○	◎	◎	◎
塩水浸漬	○	◎	◎	◎
貯蔵後				
塗料安定性	○	◎	◎	○
表面状態	◎	◎	◎	○
塩水噴霧	○	○	○	○
塩水浸漬	○	○	○	○

【0084】比較例4～6

耐食性付与剤(A)の代わりに酢酸セリウム水溶液、乳酸セリウム水溶液、及びグルコン酸セリウム水溶液をそれぞれ用いること以外は実施例5と同様にして電着塗料

(8)

特開2002-249723

14

* 塗料組成物を40℃で4週間攪拌容器にて攪拌し続けた。その塗料組成物について、沈降物の有無を目視で判定した。

【0080】

【表5】

◎	沈降物なし
○	若干の沈降物あり
×	多量の沈降物あり

【0081】耐食性の経時変化

貯蔵後の塗料組成物を用いて上述の方法により電着塗膜を調製した。得られた塗膜について、上述の方法により、塗膜状態を評価し、その後、塩水噴霧試験及び塩水浸漬試験を行った。

【0082】実施例6～8

耐食性付与剤(A)の代わりに耐食性付与剤(B)～(D)を用いること以外は実施例5と同様にして電着塗料組成物を調製し、評価した。結果を表6に示す。

【0083】

* 【表6】

組成物を調製し、評価した。結果を表7に示す。

【0085】

【表7】

(9)

特開2002-249723

15

16

		比較例 4	比較例 5	比較例 6
所食性付与剤		酢酸セリウム	乳酸セリウム	グルコン酸セリウム
塗料中セリウム 金属塩濃度(%)		0.05	0.05	0.05
貯 蔵 前	表面状態	◎	◎	◎
	塩水吸着	◎	◎	△
	塩水浸漬	◎	◎	△
貯 蔵 後	塗料安定性	◎	×	△
	表面状態	◎	□	○
	塩水吸着	×	□	△
	塩水浸漬	×	□	△

 フロントページの続き

(72)発明者 村瀬 久仁雄
大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ
イント株式会社内

Fターム(参考) 4D075 AB09 BB39Y CA33 CA48
CA50 DA06 DA23 DB02 DB05
DC12 EA06 EA19 EB32 EB33
EB35 EB37 EB56 EC01 EC15
EC53 EC54
4J038 DB061 DB381 DB391 DG161
DG261 JA44 JB18 KA03
KA05 NA03 NA23 PA04 PB07
PC02